

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 80178810 A

(43) Date of publication of application: 12 . 08 . 85

(51) Int. Cl.

A61K 7/32

(21) Application number: 59033890

(22) Date of filing: 23 . 02 . 84

(71) Applicant: KANEBO LTD

(72) Inventor:  
KANAYAMA HIROSHI  
INUI MASAYOSHI  
ANDO SATOSHI  
NOHARA SABURO

(54) DEODORIZING COSMETIC

(57) Abstract:

PURPOSE: A deodorizing cosmetic having no irritation to the skin, high safety to the human body, and improved effect to prevent effectively body smell, containing specific zeolite and a liquefied gas and/or an alcohol.

CONSTITUTION: The titled cosmetic containing finely divided zeolite having at least one metallic ion selected from the group consisting of silver, copper and

zinc and a liquefied gas such as trichlorofluoromethane, methylene chloride, etc. and/or an alcohol. Amounts of the metal in the zeolite having the metallic ion is 230wt%, preferably 0.001W5wt% in case of silver, and preferably 0.01W15wt% in case of copper or zinc. Preferably the specific zeolite has 150W/1,000m<sup>2</sup>/μ specific surface area, 22μ average particle diameter, and 210μ maximum particle diameter. An amount of the zeolite blended is preferably 1W30wt% based on the cosmetic.

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A) 昭60-178810

⑫ Int.Cl.<sup>4</sup>

A 61 K 7/32

識別記号

庁内整理番号

7133-4C

⑬ 公開 昭和60年(1985)9月12日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 防臭化粧料

⑮ 特 願 昭59-33990

⑯ 出 願 昭59(1984)2月23日

|         |             |                            |
|---------|-------------|----------------------------|
| ⑰ 発 明 者 | 金 山 博       | 小田原市寿町5丁目12番13号 今井アパート309号 |
| ⑱ 発 明 者 | 乾 全 良       | 神奈川県中部大磯町大磯1161番地の8        |
| ⑲ 発 明 者 | 安 藤 聡       | 大阪市城東区鶴野西5-1番2-604号        |
| ⑳ 発 明 者 | 野 原 三 郎     | 西宮市高座町13番10号               |
| ㉑ 出 願 人 | 鐘 紡 株 式 会 社 | 東京都墨田区墨田5丁目17番4号           |

BEST AVAILABLE COPY

明 細 書

1. 発明の名称

防臭化粧料

2. 特許請求の範囲

- (1) 銀、銅、亜鉛からなる群から選択された金属イオンの少なくとも一つを保持している微粒子状のゼオライトと酸化ガス及び／又はアルコールを含有していることを特徴とする体臭防止性を有する防臭化粧料。
- (2) 前記の微粒子状ゼオライトが組成物の重量に対して0.1～50重量％含有している、特許請求の範囲第(1)項記載の防臭化粧料。
- (3) 前記の微粒子状ゼオライトが、150～1000  $\mu\text{m}^2/\text{g}$  の比表面積を有しているものである特許請求の範囲第(1)項記載の防臭化粧料。

3. 発明の詳細な説明

本発明は安全性が高く、防臭効果に優れた体臭防止性を有する防臭化粧料に関する。

体臭の発生は、汗腺、特にアポクリン腺から分泌される汗や皮脂、汚垢などが、微生物により腐

敗し、高分子から低分子へと分解されて悪臭を発生する事に起因するといわれている。

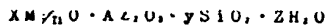
従来の防臭化粧料は、この体臭の発生過程において、塩基性塩化アルミニウム、塩化アルミニウム、塩化酸化ジルコニウム塩などの蛋白質収束性塩により、発汗を抑制して、間接的に体臭を防止するか、塩化ベンザルコニウム、塩化ベンゼトニウムなどの殺菌剤により、皮膚微生物を殺し、皮脂、汚垢などの分解による悪臭発生を抑制していた。

しかしながら、これらの従来の薬剤は、有効性、安全性の面で充分でなく、これらに代わる安全性に優れ、かつ発汗による臭気を有効に防止する防臭化粧料が望まれていた。

本発明者等は、従来の技術の難点を改良せんとし、鋭意研究した結果、後記特定ゼオライトと酸化ガス及び／又はアルコールを含む防臭化粧料が皮膚刺激がなく、人体に対して安全性が高く、かつ有効に体臭を防止する優れた効果を発揮することを見い出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、銀、銅、亜鉛からなる群から選択された金属イオンの少なくとも一つを保持している微粒子状のゼオライトと酸化ガス及び／又はアルコールを含有していることを特徴とする体臭防止性を有する防臭化粧料である。

ゼオライトは一般に三次元的に発達した骨格構造を有するアルミノシリケートであって、一般には、



で表わされる。ここでMはナトリウム、カルシウム、カリウム、バリウム、ストロンチウム、nは金属イオンの原子価、x、y、zは係数である。ゼオライトはその組成比および細孔径、比表面積などの異なる多くの種類のものが知られている。

しかし、本発明に使用するゼオライトは、アルミノシリケートよりなる天然または合成ゼオライトのイオン交換可能な部分（前記一般式のM）に、銀、銅、亜鉛からなる群より選択された少なくとも一つの金属イオンを保持しているゼオライトでなければならない。

また、本発明に使用する前記特定のゼオライト

は、150～1000m<sup>2</sup>/gの比表面積を有しているものが望ましい。このようなゼオライトを含む防臭化粧料は体臭防止効果に優れている。

本発明に使用する前記特定の微粒子状ゼオライトは、例えば下記のように製造される。

銀イオン、銅イオンまたは亜鉛イオンとイオン交換可能なナトリウムイオンを保持しているゼオライト、例えばA型ゼオライト（組成は、0.94 Na<sub>2</sub>O・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・1.92 SiO<sub>2</sub>・xH<sub>2</sub>O）X型ゼオライト（組成は0.99 Na<sub>2</sub>O・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・2.55 SiO<sub>2</sub>・xH<sub>2</sub>O）、Y型ゼオライト（組成は1.14 Na<sub>2</sub>O・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・4.90 SiO<sub>2</sub>・xH<sub>2</sub>O）等に、所望濃度の銀塩水溶液（例えば硝酸銀水溶液）、銅塩水溶液（例えば硫酸銅水溶液）または亜鉛塩水溶液（例えば塩化亜鉛水溶液）を添加した混合物を常温下に撹拌して、イオン交換反応すると、前記ゼオライトに保持されているナトリウムが、<sup>イオン</sup>銀イオン、銅イオンまたは亜鉛イオンに交換されたゼオライト（銀ゼオライト、銅ゼオライトまたは亜鉛ゼオライト）を生成する。このイオン交換されたゼオライトを所望した

後、水洗して過剰の当該金属イオン（金属塩）を除去し、その後乾燥してから粉砕すると、本発明に使用する前記特定の微粒子状ゼオライトが得られる。イオン交換に使用し得るゼオライトとしては、前記のA型ゼオライト、X型ゼオライト、Y型ゼオライト等が好ましく、天然モデルナイト、天然オナキサイト等も同様に使用し得る。前記のナトリウムイオンを保持したゼオライト類のイオン交換反応（処理）時に使用する当該金属塩水溶液の濃度は、銀塩水溶液（硝酸銀水溶液）では0.3モル以下（最も好ましくは0.1モル以下）、銅塩水溶液（硫酸銅水溶液）では0.05モル以下、亜鉛塩水溶液（塩化亜鉛水溶液）では2～3モルの範囲内が好ましい。

本発明に使用する上記の金属イオンを保持したゼオライト（処理物基準）中に占める金属の量は、銀については0.0重量%以下、好ましくは0.001～5重量%であり、銅または亜鉛については3.5重量%以下、好ましくは0.01～1.5重量%である。本発明に使用する前記特定の微粒子状ゼオライト

の平均粒径は2μ以下、最大粒径が10μ以下であれば、当該化粧料中に配合しやすく、かつ前記効果の点から好ましい。

本発明に使用する前記特定の微粒子状ゼオライトは人体に安全で皮膚刺激がなく、<sup>皮膚</sup>投与（Draize）の方法に準じて皮膚刺激を行った結果、動物皮膚刺激スコアおよびヒト皮膚刺激スコアは何れも0であって、皮膚刺激性のないことを確認している。（Draize, J.H., Association of Food and Drug officials of the United States Appraisal of the Safety of Chemicals in Foods, Drugs and Cosmetics, 46(1959), Texas State Department of Health, Austin）

本発明に使用する前記特定の微粒子状ゼオライトの配合量は、防臭化粧料の重量（処方成分の全重量）に対して、0.1～50重量%、好ましくは1～30重量%である。

本発明で使用する酸化ガスとしては、トリッ

ロフロロメタン、トリクロロトリフロロエタンなどのフッ化炭化水素、メチルクロライド、メチレンクロライドなどの塩化炭化水素、プロパンなどの炭化水素、ジメチルエーテル等が好適に使用される。散化ガスの配合量は防臭化粧料の重量に対し10～99.9重量%である。また、本発明で使用し得るアルコールとしては、エチルアルコール、イソプロピルアルコールなどが好適に使用される。アルコールの配合量は、防臭化粧料の重量に対し5～99.9重量%である。

本発明の防臭化粧料には、必要に応じて、更に流動パラフィン、ミリスチン酸イソプロピル、パルミチン酸イソプロピルなどのエステル類、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサンなどのシロキサン等の油性成分、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレン脂肪酸アルキルエーテル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル等の界面活性剤、タルク、

カオリン、シリカ、マイカ等の粉体成分、その他の成分として香料、色素等の1種又は2種以上を配合し得る。

本発明の防臭化粧料はポンプスプレー、エアゾールスプレー、スクイススプレー、ロールオン容器等に収容し、使用時に充分振盪して、微粒子状セオライトを散化ガス及び又はアルコールの中に十分に分散させた後、皮膚に噴霧又は塗布することにより適用される。

本発明の防臭化粧料は、安全性が高く、防臭効果に優れ、その商品価値は極めて高い。

以下、実施例について説明する。

なお、実施例に示した部とは重量部を、gとは重量gを意味する。

また、実施例に示した体臭防止試験の試験法は次の通りである。

#### (1)体臭防止試験

男10名、女10名の計20名をパネルーとして下記の試験を行なった。

85℃、80%（相対湿度）に設定した全大教室

内でパネルー（26～36才男子）の一方の腋の下に試料化粧料を適用し、他方をコントロール（化粧料を無適用）とし、ガーゼでつくったパットをあてがい、3時間後のパットの臭気程度を専門判定員により、コントロールと比較した。コントロールよりも明らかに臭気程度が弱い脇を体臭防止効果が良好である事と認めるとした。数値はパネルー20人中の効果を認めた人数で表わした。

#### 実施例1

##### (1)本発明に使用するゼー-Y型セオライトの製造

セオライト素料であるY型セオライト（組成は、 $1.14\text{Na}_2\text{O} \cdot 4.4\text{Zr}_2\text{O}_3 \cdot 4.90\text{SiO}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ ）（粒子径は0.6 $\mu$ 、比表面積は908 $\text{m}^2/\text{g}$ ）の乾燥物250gに1/10重量百分率の水を加えて得られた配合物を室温にて5時間攪拌下に保持してイオン交換を行なった。このイオン交換法により得られたゼー-Y型セオライトを加熱した後、水洗して過剰のゼーイオンを除去した。

次に水洗済みのゼー-Y型セオライトを100～

～105℃で乾燥してから粉砕してゼー-Y型セオライトの微粉末を得た。得られたゼー-Y型セオライト乾燥品の配合量は20gの物、比表面積は875 $\text{m}^2/\text{g}$ 、粒子径は平均0.6 $\mu$ であった。

##### (2)本発明のエアゾール組成物の調製

前記(1)で得られたゼー-Y型セオライト50部をエチルアルコール50部の中に攪拌しながら加入、ホモミキサーにて均一に分散し、振盪を調製する。次に、エアゾール缶に酸素10部を充填してバルブ装着時、トリクロロモノフロロメタン4.5部、ジクロロジフロロメタン4.5部を充填して、本発明のエアゾール組成物を調製した。

##### (3)本発明のエアゾール組成物の性能

前記(2)で得られた本発明のエアゾール組成物を腋下に使用した場合の効果（性能）について、前記の試験法によって調べた。

その結果、体臭防止効果が良好であったのは、20名中19名であり、優れた体臭防止効果を示す事がわかった。

## 比較例 1

実施例 1 の(3)で使用した鉬-Y 型ゼオライトを使用せず、かつエタノールを原液中で 100 部使用する他は、実施例 1 と同様に行なって、比較(対照)のエアゾール組成物を調製した。得られた比較のエアゾール組成物を使用して、前記の試験法により効果(性能)について調べたところ、体臭防止効果が良好であったのは 20 名中 0 名であった。

## 比較例 2

本発明の鉬-Y 型ゼオライトの代りに、実施例 1 の(1)で使用したゼオライト系材の Y 型ゼオライトを同重量使用する他は、実施例 1 の(3)と同様に行なって、比較のエアゾール組成物を調製した。得られた比較のエアゾール組成物を使用して、前記の試験法により、効果(性能)について調べたところ、体臭防止効果が良好であったのは、20 名中 4 名であった。

## 比較例 3

本発明の鉬-Y 型ゼオライトの代りに、塩基性

ところ、体臭防止効果が良好であったのは 20 名中 18 名であった。

## 実施例 3

(1)本発明に使用する亜鉬-Y 型ゼオライトの製造

1/10 M 硝酸亜水溶液の代りに、2 M 塩化亜水溶液<sup>(3)</sup>を使用する他は、実施例 1 の(1)と同様にイオン交換を行なって、亜鉬-Y 型ゼオライトの微粉末を得た。得られた亜鉬-Y 型ゼオライトの乾燥品の亜鉬含有量は 10.9 分、比表面積は 846 $\text{m}^2/\text{g}$ 、粒子径は平均 0.6  $\mu$  であった。

(2)本発明のエアゾール組成物とその性能

鉬-Y 型ゼオライトの代りに、上記の亜鉬-Y 型ゼオライトを使用する他は、実施例 1 の(2)と同様に行なって、本発明のエアゾール組成物を調製した。得られたこのエアゾール組成物を使用して、前記の試験法により、効果(性能)について調べたところ、体臭防止効果が良好であったのは 20 名中 18 名であった。

## 実施例 4

(1)本発明に使用する亜鉬-X 型ゼオライトの製造

塩化アルミニウムを同重量使用する他は、実施例 1 の(3)と同様に行なって比較のエアゾール組成物を調製した。得られた比較のエアゾール組成物を使用して、前記の試験法により、効果(性能)について調べたところ、体臭防止効果が良好であったのは 20 名中 8 名であった。

## 実施例 2

(1)本発明に使用する鉬-Y 型ゼオライトの製造

1/10 M 硝酸亜水溶液の代りに、1/20 M 硫酸鉬水溶液<sup>(2)</sup>を使用する他は、実施例 1 の(1)と同様にイオン交換を行なって鉬-Y 型ゼオライトの微粉末を得た。得られた鉬-Y 型ゼオライトの乾燥品の鉬含有量は 8.70 分、比表面積は 908 $\text{m}^2/\text{g}$ 、粒子径は平均 1.6  $\mu$  であった。

(2)本発明のエアゾール組成物とその性能

鉬-Y 型ゼオライトの代りに上記の鉬-Y 型ゼオライトを使用する他は、実施例 1 の(2)と同様に行なって、本発明のエアゾール組成物を調製した。得られたこのエアゾール組成物を使用して、前記の試験法により、効果(性能)について調べたと

Y 型ゼオライトの代りに、X 型ゼオライト(組成は  $0.99\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.55\text{SiO}_2 \cdot \text{xH}_2\text{O}$ 、粒子径は 1.6  $\mu$ 、比表面積は 838 $\text{m}^2/\text{g}$ )を使用する他は、実施例 3 の(1)と同様にイオン交換および後処理を行なって、本発明に使用する亜鉬-X 型ゼオライトの微粉末を製造した。得られた亜鉬-X 型ゼオライトの乾燥品の亜鉬含有量は 0.82 分、比表面積は 826 $\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒径は 1.6  $\mu$  であった。

(2)本発明の防臭組成物とその性能

前記(1)で得られた亜鉬-X 型ゼオライト 1.0 部、エチルアルコール 7.2 部、イソプロパノール 12.8 部を攪拌下に混合し、このものをロールオン容器に入れて、本発明の防臭組成物を調製した。得られたこの防臭組成物を使用して、前記の試験法により、効果(性能)について調べたところ、体臭防止効果が良好であったのは、20 名中 18 名であった。

## 比較例 4

亜鉬-X 型ゼオライトを使用せず、かつエタノール

アルコールを87.2部使用する他は、実施例4と同様に打なって、比較(対照)の組成物を調製した。

得られた組成物を前記の試験法により効果(性能)について調べたところ、体臭防止効果が良好であったのは20名中0名であった。

#### 比較例5

亜鉛-Y型ゼオライトの代りに塩基性塩化アルミニウムを同重量使用する他は、実施例4と同様に行なって比較(対照)の組成物を調製した。

得られた組成物を前記の試験法により、効果(性能)について調べたところ、体臭防止効果が良好であったのは20名中10名であった。

#### 実施例5

(1)本発明に使用する銀-A型ゼオライトの製造

実施例1の(1)で使用したY型ゼオライトの代りに、A型ゼオライト(組成は、 $0.94\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.92\text{SiO}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ 、粒子径は $1.1\mu$ 、比表面積は $664\text{ m}^2/\text{g}$ )を使用する他は、実施例1の(1)と同様にイオン交換および後処理を行なって、

得られた組成物を前記の試験法により効果(性能)について調べたところ、体臭防止効果が良好であったのは20名中5名であった。

#### 実施例6

実施例2の(1)で製造した銀-Y型ゼオライト1.5部をエアゾール缶に充填し、バルブ装着時、ジクロロジフロロメタン5.9部、ジクロロテトラフロエタン39.5部を充填して、本発明の防臭組成物を調製した。

得られた防臭組成物を使用して、前記の試験法により、効果(性能)について調べたところ体臭防止効果が良好であったのは20名中17名であった。

#### 比較例7

銀-Y型ゼオライトを使用せず、かつジクロロテトラフロエタン4.1部を使用する他は実施例6と同様に行なって比較(対照)の組成物を得た。

得られた組成物を前記の試験法により、効果(性能)について調べたところ、体臭防止効果が良好であったのは20名中1名であった。

本発明に使用する銀-A型ゼオライトを製造した。得られた銀-A型ゼオライトの乾燥品の配合量は2.89%、比表面積は $629\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径は $1.1\mu$ であった。

#### (2)本発明の防臭組成物とその性能

前記(1)で得られた銀-A型ゼオライト8部、タルク5部、イソプロピルミリスチン酸エステル4部、香料0.5部、色素0.1部、エタノール82.4部を攪拌機に配合し、このものをポンプ式スプレー容器に入れて、本発明の防臭組成物を調製した。

得られたこの防臭組成物を使用して、前記の試験法により、効果(性能)について調べたところ、体臭防止効果が良好であったのは20名中19名であった。

#### 比較例6

銀-A型ゼオライトを使用せず、かつイソプロピルミリスチン酸エステル1.2部を使用する他は実施例5と同様に行なって、比較(対照)の組成物を得た。

#### 実施例7

実施例1の(2)で使用した銀-Y型ゼオライトの配合量を表1に示す如く、変化せしめた場合のエアゾール組成物の体臭防止効果をしらべた。その結果を表1に示した。

表1の結果からも明らかなように、銀-Y型ゼオライトの配合量は、組成物の重量(処方成分の全重量)に対して0.1~5.0重量%が好ましく、より好ましくは1~3.0重量%である。

表 1

| 配合量(%) | 体臭防止効果     |
|--------|------------|
| 0      | 0          |
| 0.1    | 15         |
| 1.0    | 17         |
| 10.0   | 19         |
| 20.0   | 18         |
| 30.0   | 18         |
| 50.0   | 17         |
| 60.0   | 死伏を呈し使用不可能 |

(注)表1中の体臭防止効果における数値は、20名中効果良好であった人数である。

出願人 興 新 株式会社